



PCT/EP03 / 50874

25.11.2003 #2

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 11 FEB 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 19. SEP. 2003

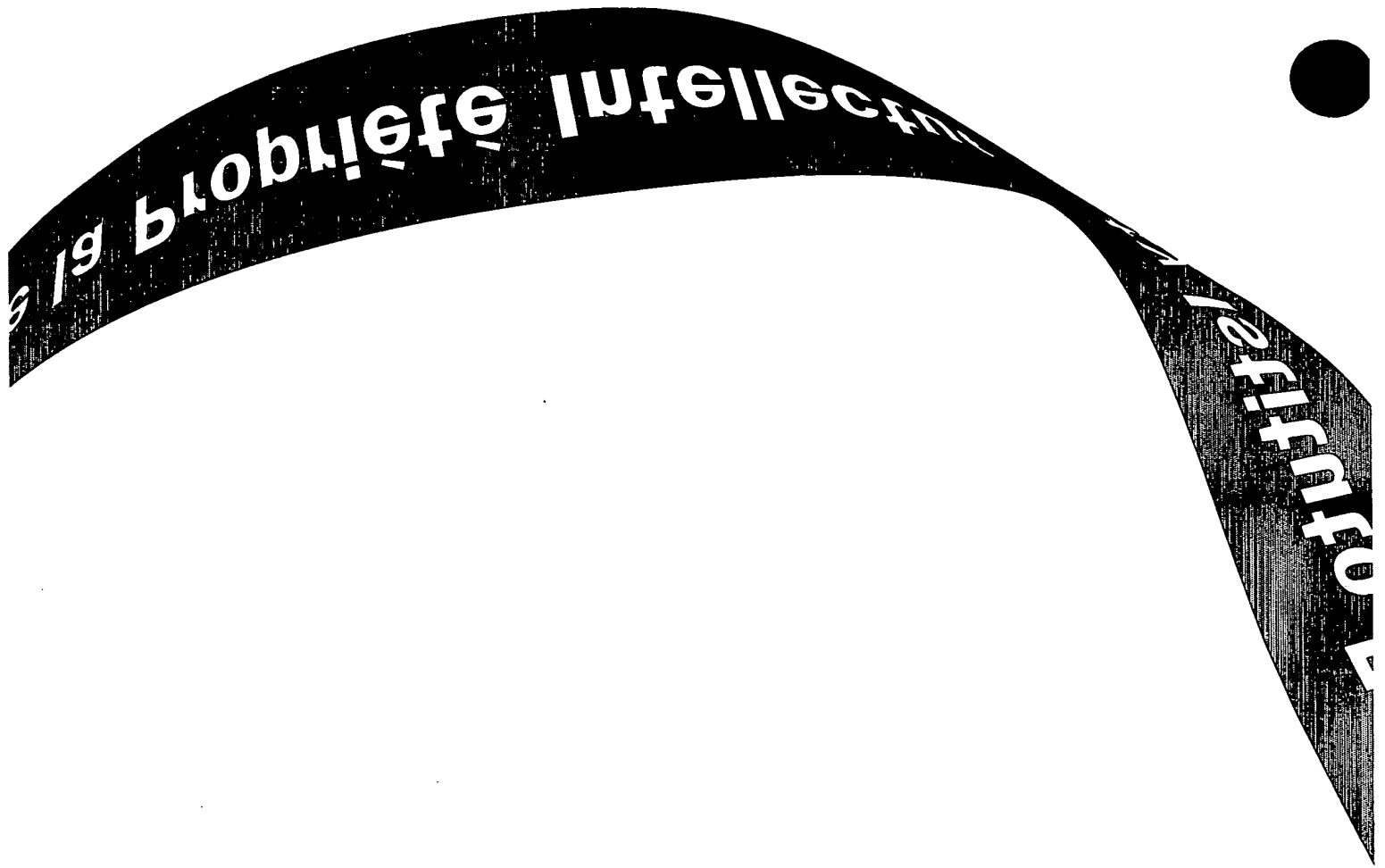
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

BEST AVAILABLE COPY



Patentgesuch Nr. 2002 2046/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Durch Sprühtrocknung erhältliche, staubfreie Pigmentzusammensetzungen.

Patentbewerber:

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel

Anmeldedatum: 04.12.2002

Voraussichtliche Klassen: C09B, C09C

Durch Sprühtrocknung erhältliche, staubfreie Pigmentzusammensetzungen

Die Anforderungen an Pigmentpräparate werden immer höher. Besonders wichtig sind eine möglichst niedrige Staubentwicklung bei der Manipulation sowie gute koloristische Resultate, welche eine ausgezeichnete Dispergierbarkeit voraussetzen.

- 5 Die Erfindung betrifft Pigmentpräparate basierend auf einer im wesentlichen binären Bindemittelformulierung von Cellulose- und Fettsäure- oder Fettamin-derivaten, welche sehr einfach in hoher Ausbeute durch Sprühtrocknung erhalten werden können und ausserordentlich gute applikatorische Resultate zeigen.

- 10 US-5,455,288 offenbart staubfreie Pigmentgranulate, welche in einem Mischer durch Reibungswärme gebildet werden. Als Bindemittel dienen Fettsäureester und -amide (insbesondere Erucasäureamid) in einer typischen Menge von 2 bis 20 Gew.-%.

- 15 US-4,264,552 offenbart die Herstellung eines im wesentlichen trockenen, staubarmen und frei-fliessenden Pigmentgranulates durch Bespritzung von Pigmentgut mit Wasser in einer Fließbettapparatur. Als Bindemittel werden unter anderen gegebenenfalls ethoxylierte Fettsäureamine und -amide in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-% verwendet. Im Beispiel 18 wird ein Amingemisch mit Hydroxypropylcellulose und ungesättigtem C₁₈-Alkohol kombiniert, wobei der Staubindex von 78 auf 30 reduziert wird. Im Beispiel 19 werden Abietylamin, Hydroxyethylcellulose und Natrium-Alkyl-naphthalinsulfonat zusammen verwendet.

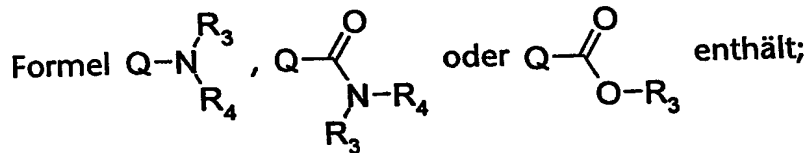
- 20 Die Eigenschaften von Cellulosederivaten differieren stark je nach Substitutionstyp und Substitutionsgrad der Hydroxygruppen. Handelsübliche Hydroxyethylcellulosen mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) von 0,85 bis 1,35 und einem molaren Substitutionsgrad (MS) von 1,5 bis 3 sowie handelsübliche Hydroxypropylcellulosen mit einem molaren Substitutionsgrad (MS) von 4 bis 4,5 sind bekanntlich
25 wasserlöslich, während z.B. Methylcellulose mit niedrigem Substitutionsgrad nur in Alkali und mit hohem Substitutionsgrad nur in Lösungsmitteln löslich ist.

- Es wurden nun neue Zusammensetzungen gefunden, welche höchsten koloristischen Anforderungen genügen und sehr leicht herstellbar sind. Zudem ist es auf äusserst einfache Weise möglich, die erfinderischen Pigmentzusammensetzungen durch
30 Sprühtrocknung als staubfreie Granulate zu bekommen.

Die Erfindung betrifft daher eine Zusammensetzung enthaltend von 92 bis 97 Gew.-% Pigment und von 3 bis 8 Gew.-% Bindemittel, je bezogen auf die Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Bindemittel um ein Gemisch handelt, welches

- 5 – von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, modifizierte Cellulose, worin durchschnittlich je Glucoseeinheit von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 , von 0,25 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 , oder von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 und von 0 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 substituiert sind; und

- 10 – von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, einer Verbindung der



worin Q für ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder OR_1 einfach bis dreifach substituiertes Kohlenwasserstoffrest mit von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen,

jedes R_1 unabhängig von anderen R_1 für C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_4 Alkylcarbonyl,

- 15 jedes R_2 unabhängig von anderen R_2 für eine von R_1 unterschiedliche organische Gruppe, welche von 2 bis 10 C-, von 0 bis 4 O- und von 0 bis 2 N-Atome enthält, und

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für H, R_1 , R_2 , C_5 - C_8 Alkyl, C_5 - C_8 Alkylcarbonyl, C_5 - C_8 Alkenyl, C_5 - C_8 Alkenylcarbonyl, C_5 - C_8 Cycloalkyl, C_5 - C_8 Cycloalkylcarbonyl,

- 20 C_5 - C_8 Cycloalkenyl, C_5 - C_8 Cycloalkenylcarbonyl, Phenyl, Benzoyl, Toly, Methylbenzoyl, Benzyl, Phenylacetyl, Phenethyl oder Styryl stehen.

Die Glucoseeinheiten $-[C_6H_{10}O_5]-$ sind in modifizierter Cellulose meist in Form von Glucopyranosyl vorhanden, welche jeweils zu zweit eine Cellobiose-Einheit bilden. Sie können aber auch in offener hydrolysierte Form vorliegen.

- 25 R_1 ist bevorzugt Methyl oder Ethyl, besonders bevorzugt Methyl.

R_2 ist bevorzugt Benzyl, C_1 - C_4 Alkylen-COOR₃, C_2 - C_3 Alkylen-NR₃R₄ oder $[C_2$ - C_3 Alkylen-O]₁₋₄-R₃, besonders bevorzugt $[C_2$ - C_3 Alkylen-O]₁₋₂-H.

R_3 und/oder R_4 sind bevorzugt H oder R_2 , besonders bevorzugt H, ganz besonders bevorzugt beide gleichzeitig H.

- 5 Q kann linear, verzweigt, zyklisch (auch polyzyklisch), gesättigt, einfach oder konjugiert oder isoliert mehrfach (z.B. zwei- oder dreifach) ungesättigt sein und gegebenenfalls auch ein oder mehrere (z.B. zwei) aromatische Ringe enthalten. Bevorzugt ist Q gesättigt oder einfach ungesättigt und linear oder verzweigt. Mehrere Ringe können einzeln oder kondensiert sein, wie beispielsweise in Terpenen, Steroiden oder Polyaromaten. Für hohen Ansprüchen kann die Anzahl C-Atome in Q auf die Anzahl C-Atome in R_3 wie folgt abgestimmt werden. Q weist bevorzugt
- 10 mindestens 12 C-Atome auf, insbesondere wenn R_3 gleich H, C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_4 Alkylcarbonyl ist. Besonders bevorzugt ist Q ein Kohlenwasserstoffrest mit 14 bis 20 C-Atomen, insbesondere ein Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 C-Atomen, und R_3 ist Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, insbesondere Wasserstoff.

- 15 Das Bindemittel kann gegebenenfalls von 0 bis 20 Gew.-% beliebige weitere Stoffe als Komponenten enthalten, bevorzugt organische oder anorganische Säuren oder nicht-ionische Verbindungen. Säuren sind gegebenenfalls in einer solchen Menge enthalten, dass beim Dispergieren eines Gewichtsteiles der erfindungsgemässen Zusammensetzung in vier Gewichtsteilen Wasser ein pH-Wert von 4 bis 7, bevorzugt von 4,5 bis 6,5, besonders bevorzugt von 5 bis 6 resultiert.

- 20 Bei der Säure handelt es sich beispielsweise um Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder eine organische Säure wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Pivalinsäure, Benzoessäure, Phenylelessigsäure oder Phthalsäure. Bevorzugte organische Säuren haben von 1 bis 8 C-Atome,
- 25 insbesondere von 1 bis 4 C-Atome, und sind unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert. Besonders bevorzugt sind Ameisensäure und insbesondere Essigsäure.

Abgesehen von der Säure ist jedoch bevorzugt eine möglichst kleine Menge weiterer Komponenten vorhanden, besonders bevorzugt keine weitere Komponente.

- 30 Pigmente können organisch oder anorganisch sein und sind beispielsweise aus der 1-Aminoanthrachinon-, Anthanthron-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-,

- 5 Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron- oder Thioindigo-Reihe, gegebenenfalls auch als Metall-komplexe oder -lacke. Bei den Azos kann es sich beispielsweise um Mono- oder Disazopigmente aller bekannten Unterklassen handeln, erhältlich zum Beispiel durch Kupplung, Kondensation oder Verlackung.

- 10 Beispiele organischer Pigmente sind beispielsweise Colour Index Pigment Gelb 3, 12, 13, 14, 17, 24, 34, 42, 53, 62, 74, 83, 93, 95, 108, 109, 110, 111, 119, 123, 128, 129, 139, 147, 150, 164, 168, 173, 174, 184, 188, 191, 191:1, 193, 199, Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 48, 49, 51, 61, 64, 71, 73, Pigment Red 2, 4, 5, 23, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 53:1, 57, 57:1, 88, 89, 101, 104, 112, 122, 144, 146, 149, 166, 168, 177, 178, 179, 181, 184, 190, 192, 194, 202, 204, 206, 207, 209, 214, 216, 220, 221, 222, 224, 226, 254, 255, 262, 264, 270, 272, Pigment Braun 23, 24, 33, 42, 43, 44, Pigment Violett 19, 23, 29, 31, 37, 42, Pigment Blau 15, 15
- 15 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 28, 29, 60, 64, 66, Pigment Grün 7, 17, 36, 37, 50, Pigment Weiss 6, Pigment Schwarz 7, 12, 27, 30, 31, 32, Küpen Rot 74, 3,6-Di(3'-cyano-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion oder 3-Phenyl-6-(4'-tert-butyl-phenyl)-2,5-dihydro-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion.

- 20 Bevorzugt sind Azobenzimidazolon-, Disazo- und polyzyklische Pigmente sowie Isoindolinone und Diketopyrrolopyrrole.

Besonders bevorzugt ist das Pigment ein Chinacridon-, Dioxazin-, Perylen-, Diketopyrrolopyrrol- oder Disazokondensations-Pigment. Chinacridone werden bevorzugt durch Oxidation von Dihydrochinacridonen mit Wasserstoffperoxid hergestellt, beispielsweise so, wie in US-5,840,901 oder US-Anmeldung 60/277824 beschrieben.

- 25 Bei den Pigmenten kann es sich um einzelne chemische Verbindungen handeln, oder auch um Gemische mehrerer Komponenten, einschliesslich Festlösungen oder Mischkristalle enthaltend mehrere chemische Verbindungen. Einheitlich kristalline Pigmente sind bevorzugt, da sie meist eine höhere Farbsättigung ergeben, als physikalische Gemische und Mischphasen. Sind in der Endanwendung dennoch
- 30 stumpfere Nuancen erwünscht, so kann dies durch an sich bekanntem Abtönen mit Farbmitteln unterschiedlicher Farbe erreicht werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen bestehen bevorzugt nur aus Pigment und Bindemittel, besonders bevorzugt aus Pigment, Methylcellulose und eine

Verbindung der Formel $Q-N \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$, welche mit etwa einem Äquivalent Säure

neutralisiert ist. Sie weisen bevorzugt eine Korngrösse von 0,005 bis 10 mm, bevorzugt von 0,05 bis 0,5 mm (d.h. Feingranulat), auf.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind für alle übliche Zwecke verwendbar, beispielsweise zur Färbung von Polymeren in der Masse (oder als Farbmittel für andere organische Materialien natürlicher oder künstlicher Herkunft mit Molekulargewicht üblicherweise im Bereich von 10^3 bis 10^8 g/mol), auch in Form von Fasern, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich) und Druckfarben, oder auch in sogenannten Resists oder als Toner. Diese Anwendungen sind für den Fachmann so trivial, dass hier auf eine Auflistung verzichtet werden kann. Sie sind auch aus zahlreichen Patenten und Handbüchern bekannt, wie zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst + K. Hunger, VCH Weinheim / New York, laufend neue Ausgaben in Deutsch und Englisch).

Hauptvorteile sind die sehr niedrige Staubentwicklung, hohe Farbstärke, und Farbsättigung, hervorragende Dispergierbarkeit, eine ausgezeichnete Rheologie, welche einen Einsatz in hohen Konzentrationen ermöglicht, sowie eine hohe Kompatibilität mit einer sehr breiter Palette zu pigmentierender Substrate, so dass eine kostengünstige Straffung des Pigmentsortiments möglich ist. Ferner zeichnen sich die erfindungsgemässen Zusammensetzungen durch gute allgemeine Eigenschaften aus, wie gute Migrations-, Licht- und Wetterbeständigkeit.

Besonders vorteilhaft haben sich die erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzungen in isotaktischen, syndiotaktischen und ataktischen Polyolefinen erwiesen, insbesondere in Polybutadien, Polybuten, Polyisobuten, Poly(4-methyl-1-penten), Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol sowie Ethylen/Propylen-, Styrol/Acrylnitril, Acrylnitril/Butadien/Styrol und Styrol/Butadien-Copolymere, z.B. PEC, PE-HD, PE-LD, PE-LLD, PE-MD, PE-UHM(W), PE-V, PEX, EPM, EPDM, ABS oder EPS, oder auch in Vinylpolymeren inklusive PVC, Polyvinylacetat, Polyacrylate, Polymethacrylate und deren Copolymere, sowie Copolymere von Polyolefinen mit z.B. Polyethern,

Polyetherketonen oder Polyurethanen.

Die Einfärbung der hochmolekularen organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen erfolgt beispielsweise derart, dass man die Zusammensetzungen, gegebenenfalls in Form von Masterbatches, diesen Substraten unter
5 Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das gefärbte Material wird hierauf nach an sich bekannten Verfahren, wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen, in die gewünschte endgültige Form gebracht. Gegebenenfalls kann man auch bekannte Zusatzstoffe, beispielsweise Dispergatoren, Rheologieverbesserer, Filmbildner, Sikkative, Weichmacher, Füllmittel,
10 Verstärkungsmittel, Antischaummittel und/oder andere Additive, wie Verarbeitungshilfsmittel, UV-Absorber, Lumineszenzlöscher ("quencher"), Antioxidantien, Radikalfänger (z.B. für $^1\text{O}_2$), und/oder andere Stabilisatoren, in beliebigen an sich bekannten Mengen zusetzen. Die Zusätze können vor, gleichzeitig oder nach den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in die Polymeren eingearbeitet werden. Ferner ist es
15 möglich, den hochmolekularen organischen Stoffen neben der erfindungsgemässen Verbindung noch andere farbgebende Bestandteile, wie Weiss-, Bunt-, Schwarz oder Effektpigmente, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne in beliebigen Mengen zuzufügen.

Die Färbung erfolgt bevorzugt durch Mischen der erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzung mit dem Polyolefingranulat oder -pulver und Verarbeitung der
20 Mischung zu Fasern, Folien oder Granulaten (auch als Masterbatches). Letztere können dann selbst beispielsweise zu Fasern gesponnen, zu Folien kalandriert, zu Profilen extrudiert oder im Spritzgussverfahren zu Gegenständen verformt werden.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zum Pigmentieren eines Polyolefins
25 (inklusive Polystyrole und Vinylpolymere) oder eines Polyolefin-Copolymers, dadurch gekennzeichnet, dass von 0,01 bis 230 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polyolefin oder Polyolefin-Copolymer, erfindungsgemässe Zusammensetzung in ein Polyolefin oder Polyolefin-Copolymer eingearbeitet wird.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzung wird nach beliebigen zweckmässigen
30 Verfahren hergestellt, bevorzugt jedoch in wässriger Dispersion bei einem pH-Wert von 4 bis 7, bevorzugt von 4,5 bis 6,5, besonders bevorzugt von 5 bis 6. Dazu

werden die Bestandteile der erfindungsgemässen Zusammensetzung und Wasser nacheinander oder gleichzeitig in eine Apparatur zugegeben, worin durch beliebige geeignete Mittel eine möglichst homogene Dispersion der Pigmentpartikel erreicht wird, wonach das wässrige Medium durch geeignete Mittel entfernt wird. Die Menge

5 wässriges Medium beträgt zweckmässig das 1,5-fache bis 100-fache, bevorzugt das 2,5-fache bis 10-fache, besonders bevorzugt das 3-fache bis 6-fache, ganz besonders bevorzugt das 3,5-fache bis 4,5-fache des trockenen Pigmentgewichts.

Zweckmässige wässrige Medien sind Wasser sowie einphasige Gemische von mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-% Wasser mit inerten,

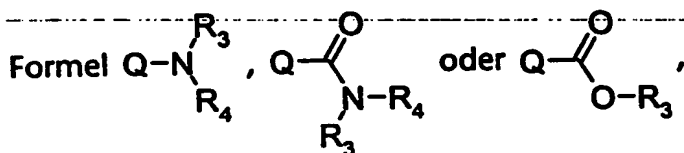
10 neutralen Flüssigkeiten, zum Beispiel übliche hydrophile Lösungsmittel, wie Alkohole oder Ketone (insbesondere Methanol, Ethanol, Aceton oder Methylethylketon). Sind inerte, neutrale Flüssigkeiten vorhanden, so haben diese bevorzugt einen Siedepunkt von 50 bis 120°C, oder bilden mit Wasser zusammen ein Azeotrop mit Siedepunkt von 50 bis 120°C.

15 Bekannte Dispersionsmittel sind beispielsweise Rührer beliebiger Geometrie und Rührgeschwindigkeit, Dispergatoren, Homogenisatoren, Düsenmischer, Trommeln, Knetter, Schneckenapparaturen, Schüttelgeräte, Vibratoren oder Ultraschallgeräte. Bekannte Mittel, um Wasser zu entfernen, gegebenenfalls nach vorheriger Filtration oder Zentrifugierung, sind beispielsweise Trockner oder Lyophilisiergeräte, bevorzugt

20 Sprühtrockner.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemässen Zusammensetzung, worin ein wässriges Medium, ein Pigment und ein Bindemittel, welches

- 25
- von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, modifizierte Cellulose, worin durchschnittlich je Glucoseeinheit von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 , von 0,25 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 , oder von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 und von 0 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 substituiert sind; und
 - von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, einer Verbindung der



– sowie gegebenenfalls von 0 bis 20 Gew.-% weitere Stoffe enthält;

worin Q für ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder OR₁ einfach bis dreifach substituiertes Kohlenwasserstoffrest mit von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen,

- 5 jedes R₁ unabhängig von anderen R₁ für C₁-C₄Alkyl oder C₁-C₄Alkylcarbonyl,
jedes R₂ unabhängig von anderen R₂ für eine von R₁ unterschiedliche organische Gruppe, welche von 2 bis 10 C-, von 0 bis 4 O- und von 0 bis 2 N-Atome enthält, und

- 10 R₃ und R₄ unabhängig voneinander für H, R₁, R₂, C₅-C₈Alkyl, C₅-C₈Alkylcarbonyl, C₅-C₈Alkenyl, C₅-C₈Alkenylcarbonyl, C₅-C₈Cycloalkyl, C₅-C₈Cycloalkylcarbonyl, C₅-C₈Cycloalkenyl, C₅-C₈Cycloalkenylcarbonyl, Phenyl, Benzoyl, Toly, Methylbenzoyl, Benzyl, Phenylacetyl, Phenethyl oder Styryl stehen,

und wobei das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel von 92 : 8 bis 97 : 3 und das Gewichtsverhältnis von Pigment zu wässrigem Medium von 1 : 1,5 bis

- 15 1 : 100, bevorzugt von 1 : 2,5 bis 1 : 10 betragen,

nacheinander oder gleichzeitig in eine Apparatur zugegeben werden, so dass eine wässrige Dispersion mit einem pH-Wert von 4 bis 7, bevorzugt von 4,5 bis 6,5, besonders bevorzugt von 5 bis 6 resultiert, und danach das wässrige Medium entfernt wird.

- 20 Das Pigment wird bevorzugt als feuchter Pigmentkuchen direkt aus der Synthese oder aus der Konditionierung (z.B. Rekristallisation oder Salzknetung) verwendet. Das wässrige Medium wird bevorzugt durch Sprühtrocknung entfernt, was überraschend bei den zuvor angegebenen Gewichtsverhältnissen von Pigment zu Bindemittel und üblichen Betriebsbedingungen des Sprühtrockners zu unerwartet guten Resultaten
25 bezüglich Koloristik, Dispergierbarkeit und Staubnote führt. Wie zuvor beschrieben wird gegebenenfalls zur Einstellung des pH-Wertes etwas Säure zugegeben, welche meist bei der anschliessenden Trocknung als Bestandteil der erfindungsgemässen

Zusammensetzungen darin verbleibt.

Die Reihenfolge der Zugabe ist an sich unwichtig und richtet sich üblicherweise sowohl nach den physikalischen Eigenschaften der Zutaten, insbesondere deren Viskosität, als auch nach der zur Verfügung stehenden Apparatur. Man kann zum

- 5 Beispiel zuerst Wasser und Pigmentpresskuchen in einem Kessel zusammen rühren, gefolgt durch Zugabe (in dieser Reihenfolge) eines Fettamins, modifizierter Cellulose und Säure, wobei letztere auch vor dem Fettamin oder zwischen dem Fettamin und der modifizierten Cellulose zugegeben werden kann. Alternativ kann es sich als
- 10 einzutragen, nach Erreichung einer gut rührbaren homogene Masse dann Fettamin und Säure (oder stattdessen das binäre Salz davon) zuzugeben, und erst am Schluss Pigmentpresskuchen portionenweise oder kontinuierlich einzutragen. Die Erfindung ist aber auf keine Art und Weise auf diese rein beispielhaft aufgeführten Sequenzen beschränkt, sondern lässt alle anderen möglichen Alternativen zu.

- 15 Das wässrige Medium kann vollständig oder auch nur partiell entfernt werden, wobei die verbleibende Restfeuchte zweckmässig von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0 bis 2 Gew.-% beträgt, bezogen auf die erfindungsgemässe Zusammensetzung.

- 20 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne jedoch deren Umfang einzuschränken (wo nicht anders angegeben, handelt es sich bei "Teilen" oder "%" immer um Gewichtsteile bzw. Gewichts-%):

- Beispiel 1: 756 Gew.-Teile 25%iger wässriger Presskuchen C.I. Pigment Rot 144 direkt aus der Synthese werden mit 9 Gew.-Teilen Talgamin (Armeen TD™, Akzo Nobel), 1 Gew.-Teil Methylcellulose (Metolose SM-100™, zirka 30% Methoxylgehalt,
- 25 ShinEtsu) und 189 Gew.-Teilen Wasser zu einer Suspension angeschlämmt. Der pH-Wert wird mit Salzsäure auf 5,0 gestellt und weiter gerührt. Die anfänglich schleimige, viskose Phase wird dabei zu homogener Suspension, die bei 25°C eine Viskosität um 10 bis 25 mPa·s bei Schergeschwindigkeit 200 bis 1000 sec⁻¹ aufweist. Die homogene Anschlämmung enthält nur Partikel der Grösse < 10 µm und wird
- 30 mühelos sprühgetrocknet ($T_{\text{ein}} = 148^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{aus}} = 102^{\circ}\text{C}$; 200 Pa Unterdruck). Das Produktgranulat mit Restfeuchte < 1 Gew.% weist im Sedimentationsmessgerät nach

Lorenz (DIN 55992) einen 8"-Wert von ≤ 20 auf und ergibt ausgezeichnete Ergebnisse in Polyethylen hoher Dichte.

5 Beispiel 2: Man verfährt analog zu Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von Pigment Rot 144 ein wässriger Presskuchen C.I. Pigment Rot 254. Der pH-Wert wird mit Essigsäure auf 5,5 gestellt. Die homogene Anschlammung enthält eine gemessene Partikel-Mittelkörnung um $1,1 \mu\text{m}$ bei spezifischer Oberfläche zirka $10 \text{ m}^2/\text{g}$ und wird mühelos sprühgetrocknet ($T_{\text{ein}} = 220^\circ\text{C}$; $T_{\text{aus}} = 104^\circ\text{C}$; 200 Pa Unterdruck). Das Granulat ist ähnlich staubfrei mit Ergebnissen in Polyethylen analog zu Beispiel 1.

10 Beispiel 3: Man verfährt analog zu Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von Pigment Rot 144 ein wässriger Presskuchen C.I. Pigment Orange 64 und 294 anstatt 189 Gew.-Teilen Wasser. Man erreicht eine Viskosität von 50 bis $850 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei Schergeschwindigkeit 5 bis 500 sec^{-1} Die homogene Anschlammung enthält eine gemessene Partikel-Mittelkörnung um $0,80 \mu\text{m}$ bei spezifischer Oberfläche zirka $12 \text{ m}^2/\text{g}$ und wird mühelos sprühgetrocknet ($T_{\text{ein}} = 210^\circ\text{C}$; $T_{\text{aus}} = 105^\circ\text{C}$; 200 Pa Unterdruck). Das Granulat ist ähnlich staubfrei mit Ergebnissen in Polyethylen analog zu Beispiel 1.

20 Beispiel 4: Man verfährt analog zu Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von Pigment Rot 144 ein wässriger Presskuchen C.I. Pigment Gelb 110 und verzichtet auf Wasserzugabe. Der pH-Wert wird mit Ameisensäure auf 5,8 gestellt. Man erreicht eine Viskosität von 10 bis $30 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei Schergeschwindigkeit 5 bis 500 sec^{-1} Die homogene Anschlammung enthält eine gemessene Partikel-Mittelkörnung um $10 \mu\text{m}$ bei spezifischer Oberfläche zirka $10 \text{ m}^2/\text{g}$ und wird mühelos sprühgetrocknet ($T_{\text{ein}} = 180^\circ\text{C}$; $T_{\text{aus}} = 103^\circ\text{C}$; 200 Pa Unterdruck). Das Granulat ist ähnlich staubfrei mit Ergebnissen in Polyethylen analog zu Beispiel 1.

25 Beispiele 5-6: Man wiederholt Beispiel 1, verwendet jedoch jeweils Metolose SM-15™ und 540 Gew.-Teilen Wasser, bzw. Metolose SM-1500™ und 108 Gew.-Teilen Wasser (Methylcellulosen etwa gleichen Methoxygehalts aber anderer Viskosität). Man bekommt vergleichbare Resultate.

30 Beispiele 7-8: Man wiederholt Beispiel 1, verwendet jedoch jeweils Metolose 90SH-100™ und 218 Gew.-Teilen Wasser, bzw. Metolose 90SH-4000SR™ und 511

Gew.-Teilen Wasser (Hydroxypropylmethylcellulosen mit Methoxygehalt um 23-24% und Hydroxypropoxylgehalt um 5-6% bzw. 8-9%). Man bekommt vergleichbare Resultate.

- 5 Beispiel 9: Man wiederholt Beispiel 1, verwendet jedoch Pharmacoat 603™ (ShinEtsu, Hydroxypropylmethylcellulose mit Methoxygehalt um 29-30% und Hydroxypropoxylgehalt um 8-9%) und 218 Gew.-Teilen Wasser. Man bekommt vergleichbare Resultate.

- 10 Beispiele 10: Man wiederholt Beispiel 1, verwendet jedoch Pharmacoat 904™ (ShinEtsu, Hydroxypropylmethylcellulose mit Methoxygehalt um 23-24% und Hydroxypropoxylgehalt um 5-6%) und kein zusätzliches Wasser. Man bekommt vergleichbare Resultate.

- 15 Beispiele 11-13: Man wiederholt Beispiel 1, verwendet jedoch jeweils L-HPC LH-11™ und 168 Gew.-Teilen Wasser, L-HPC LH-21™ und 101 Gew.-Teilen Wasser, bzw. L-HPC LH-31™ und 111 Gew.-Teilen Wasser (ShinEtsu, niedrigrsubstituierte Hydroxypropylcellulosen mit Hydroxypropoxylgehalt um 10-11%). Man bekommt vergleichbare Resultate.

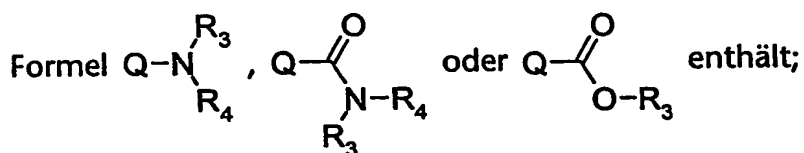
Beispiele 14-40: Man wiederholt Beispiele 2-4, verwendet jedoch die modifizierten Cellulose gemäss den Beispielen 5-13 mit entsprechender Anpassung der Wassermenge.

- 20 Beispiele 41-80: Man wiederholt Beispiele 1-40, verwendet jedoch Armeen T™ anstelle von Armeen TD™.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung enthaltend von 92 bis 97 Gew.-% Pigment und von 3 bis 8 Gew.-% Bindemittel, je bezogen auf die Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Bindemittel um ein Gemisch handelt, welches

- 5 – von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, modifizierte Cellulose, worin durchschnittlich je Glucoseeinheit von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 , von 0,25 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 , oder von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 und von 0 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 substituiert sind; und
- 10 – von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, einer Verbindung der



worin Q für ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder OR_1 einfach bis dreifach substituiertes Kohlenwasserstoffrest mit von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen,

jedes R_1 unabhängig von anderen R_1 für C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_4 Alkylcarbonyl,

- 15 jedes R_2 unabhängig von anderen R_2 für eine von R_1 unterschiedliche organische Gruppe, welche von 2 bis 10 C-, von 0 bis 4 O- und von 0 bis 2 N-Atome enthält, und

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für H, R_1 , R_2 , C_5 - C_8 Alkyl, C_5 - C_8 Alkylcarbonyl, C_5 - C_8 Alkenyl, C_5 - C_8 Alkenylcarbonyl, C_5 - C_8 Cycloalkyl, C_5 - C_8 Cycloalkylcarbonyl,

- 20 C_5 - C_8 Cycloalkenyl, C_5 - C_8 Cycloalkenylcarbonyl, Phenyl, Benzoyl, Toly, Methylbenzoyl, Benzyl, Phenylacetyl, Phenethyl oder Styryl stehen.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin R_1 Methyl oder Ethyl, R_2 Benzyl, C_1 - C_4 Alkylen-COOR₃, C_2 - C_3 Alkylen-NR₃R₄ oder $[C_2$ - C_3 Alkylen-O]₁₋₄-R₃, R_3 und/oder R_4 H oder R₂, und Q mindestens 12 C-Atome aufweisen.

- 25 3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder 2, worin das Bindemittel von 0 bis 20 Gew.-% organische oder anorganische Säure oder nicht-ionische Verbindung enthält.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, worin die organische Säure von 1 bis 8 C-Atome hat und unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist.
5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin das Pigment aus der 1-Aminoanthrachinon-, Anthanthron-, Anthrapyrimidin-, Azo-, Azomethin-, Chinacridon-, Chinacridonchinon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Isoviolanthron-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron- oder Thioindigo-Reihe ist, bevorzugt ein Chinacridon-, Dioxazin-, Perylen-, Diketopyrrolopyrrol- oder Disazokondensations-Pigment.
- 10 6. Verfahren zum Pigmentieren eines Polyolefins (inklusive Polystyrole und Vinylpolymere) oder eines Polyolefin-Copolymers, dadurch gekennzeichnet, dass von 0,01 bis 230 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polyolefin oder Polyolefin-Copolymer, Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 in ein Polyolefin oder Polyolefin-Copolymer eingearbeitet wird.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin ein wässriges Medium, ein Pigment und ein Bindemittel, welches
- von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, modifizierte Cellulose, worin durchschnittlich je Glucoseeinheit von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 , von 0,25 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 , oder
 - 20 von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_1 und von 0 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R_2 substituiert sind; und
 - von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, einer Verbindung der
- Formel $Q-N \begin{smallmatrix} R_3 \\ R_4 \end{smallmatrix}$, $Q-C(=O)-N \begin{smallmatrix} R_3 \\ R_4 \end{smallmatrix}$ oder $Q-C(=O)-O-R_3$,
- sowie gegebenenfalls von 0 bis 20 Gew.-% weitere Stoffe enthält;
- 25 worin Q für ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder OR_1 einfach bis dreifach substituiertes Kohlenwasserstoffrest mit von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen, jedes R_1 unabhängig von anderen R_1 für C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_4 Alkylcarbonyl,

jedes R_2 unabhängig von anderen R_2 für eine von R_1 unterschiedliche organische Gruppe, welche von 2 bis 10 C-, von 0 bis 4 O- und von 0 bis 2 N-Atome enthält, und

- 5 R_3 und R_4 unabhängig voneinander für H, R_1 , R_2 , C_3 - C_8 Alkyl, C_3 - C_8 Alkylcarbonyl, C_3 - C_8 Alkenyl, C_3 - C_8 Alkenylcarbonyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_3 - C_8 Cycloalkylcarbonyl, C_3 - C_8 Cycloalkenyl, C_3 - C_8 Cycloalkenylcarbonyl, Phenyl, Benzoyl, Toly, Methylbenzoyl, Benzyl, Phenylacetyl, Phenethyl oder Styryl stehen,

- 10 und wobei das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel von 92 : 8 bis 97 : 3 und das Gewichtsverhältnis von Pigment zu wässrigem Medium von 1 : 1,5 bis 1 : 100, bevorzugt von 1 : 2,5 bis 1 : 10 betragen,

nacheinander oder gleichzeitig in eine Apparatur zugegeben werden, so dass eine wässrige Dispersion mit einem pH-Wert von 4 bis 7, bevorzugt von 4,5 bis 6,5, besonders bevorzugt von 5 bis 6 resultiert, und danach das wässrige Medium entfernt wird.

- 15 8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin das Pigment als feuchter Pigmentkuchen in die Apparatur zugegeben wird.

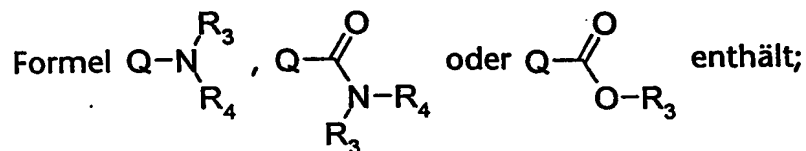
9. Verfahren gemäss Anspruch 7 oder 8, worin das wässrige Medium durch Sprühtrocknung entfernt wird.

- 20 10. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5 als Farbmittel für organische Materialien natürlicher oder künstlicher Herkunft mit Molekulargewicht im Bereich von 103 bis 108 g/mol.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung enthaltend von 92 bis 97 Gew.-% Pigment und von 3 bis 8 Gew.-% Bindemittel, je bezogen auf die Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Bindemittel um ein Gemisch handelt, welches

- von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, modifizierte Cellulose, worin durchschnittlich je Glucoseeinheit von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R₁, von 0,25 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R₂, oder von 0,5 bis 1,4 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R₁ und von 0 bis 0,6 Hydroxyl-Wasserstoffatome durch R₂ substituiert sind; und
- von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel, einer Verbindung der



worin Q für ein unsubstituiertes oder durch Hydroxy oder OR₁ einfach bis dreifach substituiertes Kohlenwasserstoffrest mit von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen,

- 15 jedes R₁ unabhängig von anderen R₁ für C₁-C₄Alkyl oder C₁-C₄Alkylcarbonyl,
- jedes R₂ unabhängig von anderen R₂ für eine von R₁ unterschiedliche organische Gruppe, welche von 2 bis 10 C-, von 0 bis 4 O- und von 0 bis 2 N-Atome enthält, und
- R₃ und R₄ unabhängig voneinander für H, R₁, R₂, C₅-C₈Alkyl, C₅-C₈Alkylcarbonyl, 20 C₅-C₈Alkenyl, C₅-C₈Alkenylcarbonyl, C₅-C₈Cycloalkyl, C₅-C₈Cycloalkylcarbonyl, C₅-C₈Cycloalkenyl, C₅-C₈Cycloalkenylcarbonyl, Phenyl, Benzoyl, Toly, Methylbenzoyl, Benzyl, Phenylacetyl, Phenethyl oder Styryl stehen.

Beansprucht sind auch die Verwendung derselben als Farbmittel insbesondere für Polyolefine sowie deren Herstellung, insbesondere durch wässrige Dispersion und 25 Sprühtrocknung.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind staubfrei und ergeben hervorragende Färbungen.

PCT Application
PCT/EP2003/050874



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.